

Japanese Patent Publication No. 61-7860

Published : March 10, 1986

Filed : July 28, 1976

Title : METHOD OF PRODUCING A CATALYST CARRIER

Applicant : Tatekiyo Otsuki and Shinya Takada

This invention relates to a method of production method of carriers suitable for a production of catalyst for purifying an exhaust gas, characterized in that

an inorganic porous carrier typified by such as γ -alumina and kaolin, impregnated with an aqueous solution of aluminium nitrate, heated to be decomposed, and insulated on a surface of and in micropores of the carrier.

⑫ 特許公報(B2)

昭61-7860

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公告 昭和61年(1986)3月10日

B 01 J 21/04
B 01 D 53/34

1 2 9
1 3 5

6865-4G
8516-4D
8014-4D

発明の数 2 (全5頁)

⑮ 発明の名称 触媒担体の製造方法

⑯ 特 願 昭51-89802

⑰ 公 開 昭53-15286

⑱ 出 願 昭51(1976)7月28日

⑲ 昭53(1978)2月10日

⑳ 発 明 者 大 月 立 清 岡山市幸町9番の25号
㉑ 発 明 者 高 田 慎 也 岡山市西川原401番
㉒ 出 願 人 大 月 立 清 岡山市幸町9番の25号
㉓ 出 願 人 高 田 慎 也 岡山市西川原401番
㉔ 代 理 人 弁理士 浅 村 皓 外3名
審 査 官 山 本 恵 三
公害防止関連技術

1

2

㉕ 特許請求の範囲

1 r-アルミナ、カオリンなどで代表される無機多孔性担体に硝酸アルミニウムの水溶液を含浸させ、これを加熱分解させて担体表面及び担体細孔内に塩分解アルミナを被覆させることを特徴とする触媒担体の製造方法。

2 r-アルミナ、カオリンなどで代表される無機多孔性担体に硫酸アルミニウムの水溶液を含浸させ、これを還元性ガス気流中で加熱分解させることを特徴とする触媒担体の製造方法。

発明の詳細な説明

本発明は排気ガス浄化触媒の製造に適した担体の製法に関するものである。

近年各種排煙中に含有されるNO_x、あるいは自動車などのエンジン排気ガス中に含有されるCO、HC、NO_xなどの有害成分の除去が、公害防止上重要課題にあげられ、多種多様の除去方式が開発されている。なかでも触媒を使用してこれら有害成分を除去する方式が最も有望であり、既に実用化の段階に至っているものもある。このような状況下で、これら除去方式に使用される触媒についても極めて多くの提案がなされている。

実用化の可能な触媒は高い活性と長期の使用に耐え得る耐久性を有し、且つ経済的であることが必要であるが、このような条件を満たす触媒を作るには触媒成分を担持させる担体の性状が極めて

重要である。高い活性と、特に耐久性を有する触媒を作るためには、触媒担体の細孔条件が満足されなければならないことはもちろんであるが、担体と触媒成分との親和性が十分であり、担体に触媒成分が密着できる性状を担体が有することが更に重要であるとされている。一般に考えられている触媒成分は、Pt、Pd、Rh、Ir、Ru、などの貴金属系及びFe₂O₃、CuO、V₂O₅、Co₂O₃、Mn₂O₃、Cr₂O₃などの卑金属系が主であり、これら触媒成分を担持させる担体としては、共通して親和性のあるr-Al₂O₃をペレット状、円柱状、ハニカム状、リング状に成形焼成したものが使用されている。更に完成触媒の活性と耐久性とは担体に使用されるr-Al₂O₃の純度と活性とが高い程よいことも知られている。アルカリ分を含まず、溶解塩類を含まない活性なr-Al₂O₃を製造する方法としては、金属アルミニウムを純水に浸漬し、電解溶出させてAl(OH)₃とした後焼成する方法、アルミニウム塩をアルカリで中和し、溶質を十分に洗浄分離し、アルミニウム水和物を適度に結晶化させた後、乾燥焼成する方法などがあるが、このようにして製造されるr-Al₂O₃は極めて高価であり、排気ガス浄化触媒として大量に使用される分野にはあまりにも不経済である。このような観点から安価な無機多孔性担体に純度の高いアルミナゲルをコーティングさせる方法が提

3

案されているが、担体とアルミナコーティング層との密着性が十分ではなく使用時にはく離する欠陥を有している。

本発明者らはこのような欠陥を解消し、安価な活性担体を提供するために、ペレット状の無機多孔性担体に種々のアルミナゲル、アルミナヒドロゾル、アルミニウム塩などをコーティング又は含浸させ、これを乾燥焼成して形成されたアルミナ被覆層の密着性及び触媒元素との親和性を究明した結果、 $Al(NO_3)_3$ 及び $Al_2(SO_4)_3$ の加熱分解によつて得られる Al_2O_3 が最も担体との密着性に優れ、広く触媒元素との親和性を有することも見出し、本発明に到達したものである。

すなわち、本発明はバイヤー法で製造された $Al(OH)_3$ から得られる $\gamma-Al_2O_3$ 担体、あるいはカオリン、アロフエンなどで代表される粘土鉱物を原料として作られた担体などのように、安価な担体に $Al(NO_3)_3$ 、又は $Al_2(SO_4)_3$ の水溶液を含浸させ、乾燥焼成することによつて密着性のよい活性なアルミナ被覆層を担体表面又は細孔内に形成させ、活性で耐久性のある触媒を作る上に極めて好適な担体を提供することのできるものである。

アルミナ被覆層の活性は、アルミニウム塩の種類とアルミニウム塩の分解条件によつて異なる。アルミニウム塩としては硝酸塩か、硫酸塩が適当で、塩酸塩、酢酸塩、アルコールなどは担体との密着性はよいが触媒元素との親和性に乏しく本発明に使用される塩としては好ましくない。

硝酸塩、硫酸塩は常温で飽和水溶液として使用することが最も好ましい濃度であり、塩濃度が希薄になるに従つて、活性アルミナの被覆効果が薄れ、又温度を上げてアルミニウム塩の飽和度を上げて使用すると担体の細孔条件が悪くなり、かえつて活性の低い触媒を作る結果となる。

$Al(NO_3)_3$ の飽和溶液を含浸させた担体は乾燥し、 $400\sim 700^\circ C$ 、好ましくは $450\sim 650^\circ C$ で焙焼して硝酸塩を完全に分解させ、完成担体とする。 $400^\circ C$ 以下の焼成温度では熱分解によつて生成されるアルミナ被覆層の密着性が悪く、又 $700^\circ C$ 以上の焼成温度ではアルミナ被覆層と触媒元素との親和性が低下し、特に耐久性のある完成触媒を作ることが困難となる。

$Al_2(SO_4)_3$ 溶液を含浸させた担体は還元性気

4

流中で $500\sim 750^\circ C$ 、好ましくは $550\sim 700^\circ C$ で焼成し、硫酸塩を完全に分解させ、完成担体とする。硫酸塩の場合は分解温度を下げアルミナ被覆層の活性を持たせるために H_2 、 CO 、などの還元性気流で焼成する必要がある。 $500^\circ C$ 以下、 $750^\circ C$ 以上の焼成温度は硝酸塩の場合と同様の理由によつて好ましくない。

以上のようにして本発明は純度の低いアルミナ源、粘土鉱物などから活性で耐久性のある触媒を作る上に極めて好適な活性を製造することのできる方法を提供するものであるが、更に本発明は廃触媒の処理に当り触媒元素の回収と同時に担体成分の回収が容易にでき、担体原料にリサイクルする場合の担体製造方法に利用することのできるものであつて、その経済的効果は極めて大である。

次に本発明の実施例について説明する。

実施例 1～5

河東産カオリンを原料とし、 $4.5\sim 5.5m/m$ 径に成形されたペレットを $800^\circ C$ に焼成し、これを表1に示すような濃度の $Al(NO_3)_3$ 溶液に1時間浸漬した後 $100^\circ C$ で十分に乾燥し同様に示す温度で2時間焼成し完成担体とした。

表 1

	$Al(NO_3)_3$ 濃度 $Al(g/l)$	焼 成 温 度 ($^\circ C$)
実施例 1	38	600
" 2	50	600
" 3	63(飽和)	600
" 4	63(")	700
" 5	63(")	400

比較例 1～5

実施例1～5と同様にして得たペレットを表2に示すようなアルミニウム塩溶液に1時間浸漬した後、 $100^\circ C$ で十分に乾燥し $600^\circ C$ で2時間焼成して比較試験用担体とした。

表 2

	アルミニウム塩	濃 度 $Al(g/l)$
比較例 1	ナ シ	—
" 2	$Al(NO_3)_3$	9.5
" 3	$Al(NO_3)_3$	1.0
" 4	$AlCl_3$	6.0
" 5	$Al(CH_3COO)_3$	5.0

5

6

試験例 1

実施例 1～5、及び比較例 1～5 で調製された各担体を V_2O_5 として 30g/l の $VOC l_2$ 溶液、及び Fe_2O_3 として 30g/l の $Fe(NO_3)_3$ 溶液に、それぞれ 1 時間浸漬し、90°C で乾燥後 500°C で 2 時間焼成し完全触媒とした。この触媒 120ml を内径 28 mm のステンレス製反応管に充填し、触媒層温度を 300°C になるように外部から加熱し表 3 に示す組成のガスを反応管に毎時 600l (SV 5000h⁻¹) の速度で供給すると同時に NO_2 に対し 1.1 等モルのアンモニアを供給するようにした。この場合の

NO_x 除去率及び 200 時間経過時後の NO_x 除去率は表 4 の通りであつた。

表 3

成 分	含有量 (容量基準)
SO_2	400 ppm
NO_x	200 "
CO_2	10 %
H_2O	10 "
O_2	8 "

表 4

	NO_x 除去率 (%)		NO_x 除去率 (%)	
	V_2O_5 触媒		Fe_2O_3 触媒	
	初 期	200 時間	初 期	200 時間
実施例 1	93.4	—	90.5	—
2	96.5	—	92.0	—
3	98.7	98.1	94.6	90.2
4	95.9	—	91.0	—
5	96.1	95.5	91.8	89.0
比較例 1	54.7	47.0	60.7	51.0
2	83.5	—	80.9	—
3	79.0	66.3	80.1	68.2
4	75.5	60.5	78.0	66.5
5	68.2	—	76.4	—

実施例 6～8

実施例 1～5 と同様のカオリンペレットを表 5 に示すような $Al(SO_4)_3$ 溶液に 1 時間浸漬し、乾燥後 600°C で H_2 30%、 N_2 70% を含むガス中で加熱分解し完成担体とした。

試験例 2

試験例 1 と同様にして完成触媒とし、同様のテストを行った場合の NO_x 除去率は表 6 の通りであつた。

表 5

	$Al_2(SO_4)_3$ 濃度 $Al(g/l)$
実施例 6	40
7	50
8	60

30

表 6

	V_2O_5 触媒		Fe_2O_3 触媒	
	NO_x 除去率 (%)		NO_x 除去率 (%)	
	初 期	200 時間後	初 期	200 時間後
実施例 6	93.9	—	92.5	—
7	98.0	—	94.7	—
8	99.0	98.5	96.4	93.9

35

実施例 9～13

バイヤー法によつて製造された水酸化アルミニウムを原料とし、2.3～4.0 mm 径に成形されたペレットを 700°C に焼成された担体 (Al_2O_3 98.2%、 Na_2O 0.28%、 SiO_2 0.03%、 Fe_2O_3 0.03% の成分組成) を表 7 に示すような $Al(NO_3)_3$ 溶液

7.

8

に1時間浸漬し、乾燥後、それぞれに示す温度で同様に2時間焼成し、完成担体とした。

表 7

	Al(NO ₃) ₃ 濃度 Al(g/l)	焼成温度 (℃)
実施例 9	38	600
10	50	600
11	63	600
12	63	700
13	63	450

比較例 6~10

実施例9~13と同様にして得た $r-\text{Al}_2\text{O}_3$ ペレットを表8に示すアルミニウム塩に1時間浸漬し、乾燥後600℃で2時間焼成し、比較試験用担体とした。

表 8

	アルミニウム塩	アルミニウム塩濃度 Al(g/l)
比較例 6	ナシ	—
7	Al(NO ₃) ₃	9.5
8	Al(NO ₃) ₃	10
9	AlCl ₃	60
10	Al(CH ₃ COO) ₃	50

比較例 11

Na₂O 0.01%以下、SO₄ 0.01%以下、Al₂O₃ 99.8%以上の高純度 $r-\text{Al}_2\text{O}_3$ を成分とする2.2~4.0m/m径ペレットの700℃焼成担体を調製し、比較試験用担体とした。

試験例 3

実施例9~13及び比較例6~11で得た担体をそれぞれPd 2.0g/lのPd(NO₃)₂溶液に30分間浸漬し、90℃で十分に乾燥させた後、550℃で2時間空気気流中で焼成し完成触媒を得た。この触媒20mlをそれぞれ28m/m径のステンレス製ミニリアクターに挿入し、自動車ガソリンエンジンの排気ガス(2800rpm)を表9のように調整し、SV5500h⁻¹で触媒層に供給した。触媒層温度200℃におけるCO及び400℃におけるHCの除去率をそのれ比較し表10のような結果を得た。

表 9

成分	含有量(容量基準)
CO	2%
HC	500 ppm
H ₂ O	10~12%
CO ₂	10~12%
O ₂	0.2%以下

又それぞれの触媒を850℃で3時間、表9の組成のガスをSV50000で通じ耐久処理を行った後のCO、HCの除去率は表10の通りであつた。

表 10

	250℃CO除去率(%)		400℃HC除去率(%)	
	初期	耐久処理後	初期	耐久処理後
実施例 9	93.5	83.6	78.2	46.0
10	95.0	85.0	80.5	53.1
11	99.5	92.0	82.3	59.1
12	90.5	82.3	79.5	47.0
13	94.5	79.5	80.1	44.6
比較例 6	88.0	51.0	75.5	18.0
7	85.6	65.3	73.9	28.8
8	80.3	60.5	76.5	22.0
9	82.6	63.5	75.5	31.5
10	95.0	70.4	76.0	35.5
11	97.5	72.0	80.5	37.0

実施例 14~16

実施例9~13と同様の $r-\text{Al}_2\text{O}_3$ ペレットを表11に示すAl₂(SO₄)₃溶液に1時間浸漬し、100℃で乾燥後H₂ 30%、N₂ 70%を含む気流中で600℃に2時間焼成し完成担体とした。

比較例 12~15

実施例9~13と同様の $r-\text{Al}_2\text{O}_3$ ペレットを表12の条件でAl₂(SO₄)₃溶液を含浸し、乾燥後同表の焼成温度にH₂ 30%、N₂ 70%気流中で2時間処理して比較試験用担体とした。

表 11

	Al ₂ (SO ₄) ₃ 溶液 Al(g/l)
実施例 14	40
15	50
16	60

9

表 12

	$Al_2(SO_4)_3$ 濃度 $Al(g/l)$	焼成温度
比較例 12	20	600
・ 13	90	600
・ 14	60	450
・ 15	60	750

試験例 4

実施例14~16、及び比較例12~15で得た担体に試験例3と同様に処理して、それぞれパラジウム担持触媒を得た。又試験例3と同様にして初期活性及び耐久処理後の活性を測定し、表13の結果を得た。

10

表 13

	250℃CO除去率(%)		400℃HC除去率(%)	
	初期	耐久処理後	初期	耐久処理後
実施例 14	94.5	85.0	78.0	62.0
・ 15	97.0	88.0	79.5	66.4
・ 16	99.0	91.5	81.8	70.3
比較例 12	90.1	70.5	76.0	46.1
・ 13	83.5	62.0	74.5	48.9
・ 14	81.3	57.4	74.5	45.0
・ 15	88.0	55.0	75.4	43.6

- 15 以上の試験例から明らかなように、 $Al(NO_3)_3$ 又は $Al_2(SO_4)_3$ の適切濃度溶液を従来担体に含ませ、加熱分解して得られる本発明の被覆担体は、初期活性と同時に特に耐久性の向上の面で極めて効果的なものである。